

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234862

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 3/00	C F D	9268-4F		
	Z A B	9268-4F		
11/02	Z A B	7310-4F		
// B 2 9 B 17/00		8824-4F		
B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-45678	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成5年(1993)2月10日	(72)発明者	大 野 裕 康 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者	廣 渡 紀 之 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者	島 本 健 治 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 出田 晴雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色高分子材料から着色剤を除去する淡色高分子材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 着色された高分子材料から実用に耐える程度に淡色化された高分子材料を安価にしかも効率良く再生させる方法を開発する。

【構成】 実施例1において、緑色に着色された廃PET試験片〔厚さ0.3mm〕の吸光係数1.1(波長420nm)及び0.7(波長670nm)〕10gをソックスレー抽出装置に装入し、0-ジクロロベンゼン100ml中で常圧下に3h加熱還流(180℃)してPETの溶解を行なった。

【効果】 得られたPET:淡黄色、これからなる試験片(厚さ0.3mm)の色素の除去率:36%(波長420nm)〕及び86%(波長670nm)〕。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色された高分子材料から着色剤を溶剤に溶解させることによって分離する淡色高分子材料の製造方法。

【請求項2】 着色された高分子材料を有機塩素化合物溶剤の還流条件下に処理して含有されている着色剤を溶解させることによって分離する請求項1に記載の淡色高分子材料の製造方法。

【請求項3】 有機塩素化合物溶剤がジクロロベンゼンを30重量%以上含有する有機溶剤である請求項1又は2に記載の淡色高分子材料の製造方法。

【請求項4】 有機塩素化合物溶剤が0-ジクロロベンゼンを30重量%以上含有するものである請求項1〜3の何れかに記載の淡色高分子材料の製造方法。

【請求項5】 高分子材料がポリアルキレンテレフタレートである請求項1〜4の何れかに記載の淡色高分子材料の製造方法。

【請求項6】 高分子材料がポリエチレンテレフタレートである請求項1〜5の何れかに記載の淡色高分子材料の製造方法。

【請求項7】 高分子材料がポリブチレンテレフタレートである請求項1〜6の何れかに記載の淡色高分子材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は着色された高分子材料から着色剤を除去することによって淡色の高分子材料を製造する方法に関する。詳しくは、本発明は高分子材料から再度使用可能な程度に着色剤を分離除去することによって淡色の高分子材料を再生させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、天然資源の有効利用の一環として繰り返し使用が重視される気運が環境保全意識の高まりと相俟って、高分子材料も回収及び再使用する為の努力が強力に傾注され始めている。しかし、高分子材料は多くの用途において着色された製品として提供されていることから、回収した着色高分子材料をその儘成形しても当初の色と新たに付与される色とが混合される結果、所期の色とは異なる色の成形品しか得られない。即ち、再生された高分子材料から殆ど商品価値を有しない成形品しか得られないのでは、産業上の利益を期待できず、高分子材料の回収及び再利用を促進する力にはなり得ない。

【0003】回収された着色高分子材料の再生方法としては、既に各種の技術が提案されている。例えば、従来はその儘では再利用不能の回収樹脂としてポリエチレンテレフタレート（PET）を再生する為に、従来はこれを化学的に低分子化処理して成分化合物であるテレフタル酸（TPA）とエチレングリコール（EG）とに戻す方法、中間体であるテレフタル酸ジメチル（別名：ジメ

チルテレフタレート；DMT）又はテレフタル酸ビス（2-ヒドロキシエチル）（別名：BHET）とエチレングリコールとに戻す方法が提案されている。

【0004】実際には、上記の処理によって回収されたTPA、EG、DMT及びBHETを精製して必要な純度まで高めた上で再利用することが一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】PETについていえば、回収されたPETを従来の方法で処理するには大規模の装置を必要とする。その為には多額の費用を投入することが避けられず、企業にとっては過度の負担となり易い。そこで、比較的少ない費用で実用に耐える程度に着色剤が除去された高分子材料を回収することができる再生方法が切望されて来た。

【0006】

【課題を解決するための手段】着色された高分子材料から淡色の高分子材料を製造する本発明方法、換言すれば再生方法は廃品として回収された着色高分子材料を化学的に低分子化処理するのではなく、その中に含有されている着色剤を溶剤で溶解することによって除去するものである。

【0007】着色された高分子材料から溶剤によって着色剤を除去する本発明方法は溶剤に相当程度に溶解可能な高分子材料には適用困難である。一般に、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー等の非架橋物及び低架橋物は1種以上の溶剤に可溶であるから、多くの高分子材料は本発明方法によっては再利用可能となりにくい。

【0008】本発明方法は上記の観点から、溶剤として塩素系有機溶剤を好適溶剤として選択した。

30 【適用対象高分子材料】本発明の再生方法が適用可能な高分子材料としては例えば、下記のものを挙げることができる：

・ポリアルキレンベンゼンジカルボキシレート（「PABD」と略称することがある）特にPET及びポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート（「PAND」と略称することがある）。

【0009】上記のPABDの中でも本発明方法の適用対象として好ましいポリエステルはPET及びPBTであり、最も好ましいものはPETである。本発明方法は特にPET及びPBTに対して有用性を発揮する。以下にPETを例として本発明方法の顔料抽出処理を説明する。

【0010】[PET処理の説明]着色された高分子材料から淡色高分子材料を再生させる本発明方法換言すれば、着色された高分子材料から着色剤を溶解除去する方法特に、回収された着色廃PETの再生処理について説明する。ここでPET類とは単にエチレングリコール単位とテレフタル酸単位とだけから形成された重縮合体（PET）に限らず、下記の構成のものをも包含する概

念である：

・アルキレンジオール成分としてエチレングリコールに小割合の1,4-ブタンジオール又はシクロヘキサジメタノールが添加された混合グリコールと

・芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸に小割合のイソフタル酸が添加された混合フタル酸とから得られる共重縮合体（「CPE T」と称することがある）又は・PETとCPE Tとの混合による組成物（「MPE T」と称することがある）。

【0011】〔有機溶剤〕本発明の高分子材料の再生方法を実施する為に有用な溶剤は有機塩素化合物である。その例を以下に列挙する：

*芳香族系化合物としては0-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン；

*脂肪族系化合物としては1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等。

【0012】これらの中でも好ましいものは0-ジクロロベンゼンである。0-ジクロロベンゼンは単独で用いても良いが、それが50重量%以上含有された混合溶剤の形で用いることもできる。勿論、混合の相手方は0-ジクロロベンゼンの溶解特性を実質的に阻害しないものであることを要する。

【0013】〔本発明の処理条件〕本発明における溶剤による処理条件は当該溶剤の還流が継続する条件に選ぶことが重要である。しかし、単に溶剤が還流すれば足りる訳ではない。溶剤が還流する温度においても処理対象となる高分子材料がその有機溶剤に実質的には溶解されないか、僅かしか溶解されないことが当然に必要である。従って、当該高分子材料中に含有された着色剤を溶剤が溶解抽出するに充分な温度に処理系が保たれることが必要である。

【0014】この温度は単に溶剤の種類によって一義的に定まるものではなく、溶剤と溶解されるべき着色剤との組合せ及び基材となる高分子材料との組合せに依存する。高分子材料がPETであって溶剤が0-ジクロロベンゼンの場合には、処理系の温度を常圧下で通常100～180℃、好ましくは150～180℃に設定する。溶解されるべき着色剤が常圧において有機溶剤の還流温度で充分には溶解されない場合には、処理系を加圧して溶剤の還流温度を高めることも有益である。溶解処理の時間は溶解されるべき着色剤が溶剤に所定量まで溶解される範囲に設定すれば充分である。とはいえ、基材高分子材料が該有機溶剤に溶解しにくい条件に可能な限り近い条件に溶解処理系を保つことが極めて望ましいことは勿論である。

【0015】熱可塑性樹脂からの着色剤抽出を行なう限り、抽出温度を高温側へ設定する方が抽出時間を短縮する目的と抽出効率を高める目的とを併せ達成できる。高温側で抽出を行なう程、樹脂の構成分子が動き易い傾向

が加速されることをその当然の原因と片付けることは事象余りにも単純な思考方式で、原因は左程単純ではない。

【0016】しかも、重視すべきは抽出系における熱履歴が被処理高分子材料に生じさせる熱劣化を可能な限り小幅に留め得る様に溶解処理系の温度及び溶解時間を設定することである。上記の例における高分子材料がPETであって溶剤が0-ジクロロベンゼンの場合には、温度150～180℃において30min～5h、好ましくは60min～3hに設定すれば着色剤の効率的な溶解（除去）と無視できる程度の高分子材料の劣化とを併せて実現できる。

【0017】なお、溶解処理系をできる限り酸素の存在しない雰囲気例えば、窒素ガス等の不活性気体の雰囲気中に置いて溶解処理を行なうことが高分子材料の劣化を防止する上で好ましい。

【0018】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。しかし、本発明がこれに限定されないことは勿論である。

【0019】

【実施例1】清涼飲料用ボトルとして緑色に着色された廃PET試験片〔（厚さ0.3mm）の吸光係数1.1（波長420nm）及び0.7（波長670nm）〕10gをソックスレー抽出装置に装入し、0-ジクロロベンゼン100ml中で常圧下に3h加熱還流（180℃）してPETから該緑色顔料の抽出を行なった。

【0020】得られたPETは淡黄色を示し、これを用いて作成した試験片（厚さ0.3mm）の吸光係数は0.7（波長420nm）及び0.1（波長670nm）であった。色素の除去率は36%〔 $=100(1.1-0.7)/1.1$ ；（波長420nm）〕及び86%〔 $=100(0.7-0.1)/0.7$ （波長670nm）〕であった。

【0021】

【実施例2】清涼飲料用ボトルとして青色に着色された廃PBT試験片〔（厚さ0.3mm）の吸光係数0.5（波長670nm）〕10gをソックスレー抽出装置に装入し、混合ジクロロベンゼン（異性体組成：0-体：m-体：p-体＝35：20：45）100ml中で常圧下に3h加熱（135℃）してPBTから該青色顔料の抽出を行なった。

【0022】得られたPBTは淡黄色を示し、これを用いて作成した試験片（厚さ0.3mm）の吸光係数は0.1（波長670nm）であった。色素の除去率は80%〔 $=100(0.5-0.1)/0.5$ ；（波長670nm）〕であった。

【0023】

【発明の効果】

・本発明の再生方法を用いられれば、有機顔料によって着色された高分子材料として例えば、PET又はPBTか

5

ら実用上差し支えない程度にまで淡色化されたPET又はPBTをそれぞれ再生させることができる。

・得られた再生高分子材料は用途の要求水準に応じて、単味でも別の新しい（無着色の）高分子材料に適當割合で配合して用いることができる。

6

・本発明の再生方法によれば、廃高分子材料中の大部分を再利用できるから、高分子廃棄量を大幅に減少させることができる。その結果、燃焼による大気汚染、排水汚染を大幅に抑制できることに加えて、廃棄物処理装置の損耗、損傷等も格段に少なくできる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:26

C 0 8 L 67:00

(72)発明者 川 内 雅 敏

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内